## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-266100

(43) Date of publication of application: 22.09,1994

(51)Int.CI.

GO3F 7/004 GO3F 7/029 GO3F GO3F 7/039 H01L 21/027

(21)Application number: 05-054398

(71)Applicant: TOSHIBA CORP

(22)Date of filing:

15.03.1993

(72)Inventor: NAITO TAKUYA

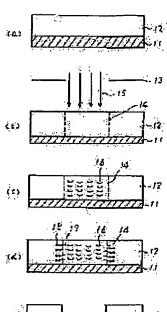
KIHARA NAOKO

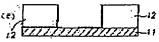
#### (54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resist having high contrast and high sensitivity by preparing the photosensitive compsn. from a compd. having substitutents which is decomposed by acid, a compd. which produces acid by irradiation with chemical radiation, and a compd. which neutralizes acid and is decomposed by irradiation with chemical radiation.

CONSTITUTION: In an unexposed area of a resist layer 12, an acid generated by heating after exposure and an acid 17 diffused from. an exposed area 14 are generated, but the excess acid is trapped by a compd. 18 included in the resist layer, neutralizing acid and decomposed or lowered in the neutralizing strength of acid by irradiation with chemical radiation. Thus, the concentration of acid is decreased. On the other hand, in the exposed area 14, the compd. 18 is decomposed or lowered in its neutralization strength so that the concentration of acid is not affected by the compd. Thereby, the difference of amounts of produced acid between in the exposed area and unexposed area is enlarged, thereby, the reaction amt. of compd. having substitutents decomposed by acid increases. As a result, the difference of solubility to a developer at





the time of development is increased and contrast in the resist pattern is enhanced.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 6-266100

(43)公開日 平成6年 (1994) 9月22日

	<b>.</b>	織別記号		FΙ					
G03F	7/004 7/029 7/038 7/039	503 505 501							
			•						
			7352-4M	H01L 21/3	) ;	301	R		
			審査請求	未請求 請求	<b>や項の数1</b> (	D L	(全 24頁)	最終頁に	続く
(21)出願番号		特願平 5 - 54398		(71)出願人	000003078				
					株式会社東京	<u>ځ ۰</u> .	Α.		
(22)出願日		平成5年(1993)3		神奈川県川岬	寄市幸	区堀川町 7.	2番地		
				(72)発明者	内藤 卓哉				
					神奈川県川朝	市幸	区小向東芝町	1番地	株
					式会社東芝碩	开究開	発センター内		
				(72)発明者	木原 尚子				
					神奈川県川崎	市幸同	区小向東芝町	1番地	株
					式会社東芝研	<b>开究開</b>	発センター内		
				(74)代理人	弁理士 則	沂 君	5.tt .		

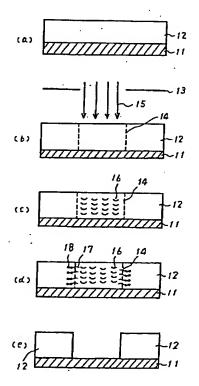
## (54)【発明の名称】感光性組成物

#### (57)【要約】

【目的】 本発明は化学増幅型レジストのパターン形状の向上を目的とする。

【構成】 化学増幅型のレジストにおいて、光をはじめとする電離放射線の照射により分解する塩基性化合物を添加することにより、レジストパターンの形状を向上させた。その結果として微細パターン加工における解像度を飛躍的に向上させる等の効果が得られた。

【効果】 本発明によりレジストのコントラストが向上 し、微細パターン加工における解像度を飛躍的に向上で きる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸により分解又は架橋する置換基を有する化合物と、化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物と、酸を中和し化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下する化合物とからなる感光性組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置、特に半導体集積回路等電子部品の微細加工に用いられる感光性樹脂組成物に関する。

#### [0002]

【従来の技術】LSI等の半導体集積回路等をはじめと する各種の電子部品には超微細加工が必要とされ、その 加工技術にはレジストが広く用いられている。特に電子 部品の高密度化に伴う高密度集積化を図るために、レジ ストパターンの超微細化が求められる。

【0003】こうした超微細加工に用いられるレジストとしては、例えば特開昭 63-27829号等に開示されているレジスト(化学増幅型レジスト)が挙げられる。この化学増幅型レジストには、大別するとポジ型とネガ型がある。ポジ型の化学増幅型レジストは、アルカリ可溶性樹脂と、溶解抑止剤と、酸発生剤の三成分又はアルカリ可溶性樹脂に溶解抑止効果を有する置換基(溶解抑止基)を導入した化合物と、酸発生剤の二成分からなる解抑止基)を導入した化合物と、酸発生剤の二成分からなる解抑止剤である。この組成物では、未露光の状態では溶解抑止剤又は溶解抑止基がアルカリ可溶性樹脂の溶解性を抑えているが、光又はX線又は高エネルギー電子線の照射によって、酸発生剤から酸を発生し、更にベーキングによって、酸発生剤から酸を発生し、更にベーキングによって、発生した酸が溶解抑止剤を分解し、アルカリ可溶性樹脂の溶解抑止効果を失わせる。最終的には露光がアルカリ可解性を呈しアルカリ現像液に溶解する。

【0004】一方、ネガ型の化学増幅型レジストは、酸発生剤と、酸によって架橋する置換基を有する化合物と、必要に応じてアルカリ可溶性樹脂とを含有する組成物である。この組成物では光またはX線または高エネルギー電子線によって酸発生剤から酸を発生し、更にベーキングによって発生した酸が架橋を促進する。最終的には露光部分のアルカリ溶解性が低下し、当該部分が現像処理において残存する。

【0005】上記の如くの化学増幅型レジストはポジ型にあってもネガ型にあっても、酸発生剤は触媒として働き、光等の照射によってその触媒が活性化し、レジスト内の溶解抑止剤又は酸によって架橋する置換基を有する化合物に連鎖反応的に作用する。よって光子1つあたり反応し得る分子が1つ以上になり得るため従来のレジストよりも高感度化する。

【0006】しかしながら、従来の化学増幅型レジストを用いて微細パターンを形成すると、露光部と未露光部における溶解度の違いが露光量の違いに対応しない、すなわちコントラストが低いため正確なパターンが得られ

ず、微細パターンの形成には限界があった。

【0007】図3に従来のポジ型レジストを用いて得ら れるパターン形状を示す。図3において 11は基板、12は レジスト層である。また図3中 14で示される部分は露光 部分である。本来得られるパターンの側面の角度は露光 部分14に沿って基板表面に対して垂直であるべきである が、従来の化学増幅型レジストを用いるとコントラスト が低いため、図3に示す如くパターン側面が傾斜してし まう。ネガ型レジストにあっても同様の現象が生じる。 10 【0008】上記の問題点は、露光後、加熱等によって 未露光部においても酸が生じたり、露光部で発生した酸 が未露光部に拡散することによって、未露光部において も酸による反応が進行してしまうことによる。このよう な問題点を解決するために、従来、レジスト中にアミン 化合物やアミン発生物質を添加し、発生した酸の一部を 中和させ、レジストパターンの形状を改善する技術が特 開昭 63-149638 号公報、特開昭 63-149639 号公報、特開 昭63-149640 号公報に開示されている。

【0009】しかしながら、上記の技術は、露光部においても、発生した酸の一部を中和し強制的に失活させて消費してしまうため、露光部においては、強制的に失活させられた分を補える量の酸を発生させる必要がある。従って、アミン又はアミン発生物質を添加しない場合に比して多くの露光量が必要となる、すなわち感度が低下してしまう。一方、より多くの酸発生剤を添加すると酸は多く発生するが、一般に酸発生剤は高価なためコストが高くなってしまうといった問題点があった。

#### [0010]

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、従来の化 学増幅型レジストにあっては、コントラストの向上が求 められていた。一方、化学増幅型レジストにアミン又は アミンを発生する化合物を添加するとコントラストは向 上するが、感度が低下するかあるいは、その感度低下を 補うために多量の酸発生剤を必要とするという問題点が あった。本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであ り、コントラストが高く、かつ高感度な化学増幅型レジ ストを提供することを目的とする。

#### [0011]

【課題を解決するための手段および作用】本発明は、酸 40 によって分解又は架構する置換基を有する化合物と、化 学放射線の照射により酸を発生し得る化合物と、酸を中 和し化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下 する化合物とから成る感光性組成物である。

【0012】すなわち本発明は、ポジ型又はネガ型の化学増幅型レジスト中に、酸を中和しかつ化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下する物質を添加した感光性組成物であり、この組成物を用いてレジストパターンを形成すると、レジスト層の未露光部にて選択的に酸を中和して失活させるため、レジストの感度を低下させることなくコントラストを向上させることが可能とな

る。

【0013】以下本発明に係る感光性組成物を具体的に説明する。まず、本発明の感光性樹脂組成物の第1成分である酸によって分解又は架橋する化合物について説明する。まず酸により分解する化合物は、酸により分解する化合物は、酸により分解する化合物は、酸により分解する化合物のなら特に限力で現像液に対する溶解性が変化するものなら特に限力には、のないが、具体的にはフェノール化合物のエステルが分泌である。前記フェノール化合物とは、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、フェノールスフェノール。とドロキシベンフェノン、3,3,3′ーテトラメチル1,1′ースピール、フェノールフタレイン、クレゾールマンスピール、フェノールフタレイン、クレゾールをキサノール、プェノールフタレイン、クレゾールをキサノール、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂なエステル化剤またはエーテル化剤を用いてエステル化またはエーテル化剤を発出する。これらのヒドロキシ基を適当なエステル化剤またはエーテル化剤を

ーテル化する。導入するエステルまたはエーテルとしては、例えばメチルエステル、エチルエステル、n-プロ ピルエステル、iso-プロピルエステル、tert-プチルエステル、<math>n-プチルエステル、iso-プチルエステル、n-プチルエステル、n-プチルエステル、n-プチルエステル、n-プロピルエステル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-プロピルエーテル、n-

10 ル、トリメチルシリルエーテル、ベンジルオキシカルボニルエーテル、tertープトキシカルボニルエーテル、tertープチルアセテート、4-tertープチルベンジルエーテル等を挙げることができる。前記酸により分解する化合物の具体例を表1万至表6に示す。

トキシメチルエーテル、pープロモフェナシフエーテ

[0014]

【表1】

(酸で分解する置換基を有する化合物)

 $- + C H_2 - C H \xrightarrow{}_{\Pi} + C H_2 - C H \xrightarrow{}_{\Pi}$ 

[0015]

【表 2 】

5

(酸で分解する置換基を有する化合物)

 $R:=C \amalg_2 C \circlearrowleft_2 \iota. \ B \, u$ 

R : - C O 2 t B u

$$\begin{array}{c|c} -C H_2 - C H \xrightarrow{0.6} + C H_2 - C H \xrightarrow{0.4} \\ \hline \\ O H & O S i (C H_3)_3 \end{array}$$

R: -CH2CO2t Bu

[0016]

【表 3】

(酸で分解する置換基を有する化合物)

$$\begin{array}{c|c} \leftarrow C H_2 - C H_{2} - C H_{2} - C H_{2} - C H_{2} \\ \hline \\ O H \\ \hline \\ O H_{2} + C H_{3} \\ \hline \\ O H_{3} + C H_{3} \\ \hline \\ O \\ \end{array}$$

$$(CH_3)_3CO-C$$
 $C-O-C(CH_3)_3$ 
 $CO-C$ 
 $CO-C(CH_3)_3$ 

$$OR$$

$$OR$$

$$OR$$

$$OR$$

$$R : -CH_2COC(CH_3)_3$$

$$O$$

[0017]

【表 4】

9

(酸で分解する置換基を有する化合物)

$$RO \xrightarrow{CH_3} OR$$

$$R:=C\,H_2\,C\,O\,C\,(C\,H_3)_3$$

[0018]

【表 5】

## (酸で分解する置換基を有する化合物)

RO
$$C = O$$

$$R : -COC(CH3)3$$

$$O$$

 $R:-C\,H_{\,2}\,C\,O_{\,2}\,t^{.}\,B\,u$ 

$$\begin{array}{c|c} -(C \Pi - C \Pi_2)_{\overline{0.8}} & +(C \Pi - C \Pi_2)_{\overline{0.2}} \\ \hline \\ O H & O R \\ \hline \\ R : -O C O t B u \\ \hline \\ O \end{array}$$

【0019】 【表6】 1.3

(酸で分解する置換基を行する化合物)

また前記酸により分解する化合物としては一般式 (I) で表されるものが好適である。

[0020] [化1]

$$\begin{array}{c|c}
C \Pi_2 C \Pi_{\overline{m}} + C \Pi_2 C \Pi_{\overline{m}} \\
\hline
O \Pi & O C \Pi_2 C O R^1 \\
0
\end{array}$$

【0021】ただし、式(I)中のR 1 は1価の有機基、mは0または1以上の正の数、nは正の数を示す。前記一般式(I)に導入されるR 1 は、1価の有機基であれば特に限定されないが、例えばメチル、エチル、nープロピル、isoープロピル、nープチル、tertープチル、isoープチル、secープチル、ベンジル等を用いることができる。特に、tertープチルが好適である。

【0022】前記一般式(I)におけるn/(m+n)の値は、0.03~1、より好ましくは 0.05~0.70の範囲とすることが望ましい。この理由は、前記n/(m+n)の値を0.03未満にすると露光部と未露光部との溶解速度差が小さくなり、解像性が低下する恐れがあるからである。

【0023】前記一般式(I)で表される化合物は、耐熱性を向上させる観点から、分子量を 1000以上にすることが望ましい。一方、酸により架橋する置換基を有する化合物は、酸の存在下で架橋し、アルカリ現像液に対する溶解性を低下させる物質であれば、特に限定されるものではないが、その中でも、C-O-R基(Rはアルキル基)を有する化合物、あるいはエポキシ基を有する化

30 合物が好ましい。

【0024】C-O-R基(Rはアルキル基)を有する化合物の具体例としては、アルキルエーテル化メラミン樹脂、アルキルエーテル化ペンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、アルキルエーテル基含有フェーノール系化合物などが挙げられる。

【0025】アルキルエーテル化メラミン樹脂は、常法に従って合成することが可能であって、三輪一朗、松永英夫掲著「ユリア・メラミン樹脂」(1979、日刊工業新聞社発行)などに詳説されている。アルキルエーテル化

40 メラミン樹脂は、メラミンとホルムアルデヒドを塩基性 条件下で縮合して得られたメチロールメラミンをアルコ ールでアルキルエーテル化して得られる。本発明で用い るアルキルエーテル化メラミン樹脂としては、保存安定 性が良好であることから、ヘキサアルキルエーテル化メ ラミンを主成分とするメラミン樹脂が好ましく、その中 でも特にヘキサメチルエーテル化メラミン樹脂が好まし

【0026】アルキルエーテル化ペンソグアナミン樹脂は、アルキルエーテル化メラミン樹脂のメラミンの代わりにペンゾグアナミンを用いることにより容易に合成す

ることが可能である。本発明において用いるアルキルエーテル化ペンゾグアナミン樹脂としては、保存安定性が良好であることから、テトラアルキルエーテル化ペンゾグアナミン樹脂が好ましい。

【0027】アルキルエーテル化ユリア樹脂は、常法に従って合成することが可能であって、前記「ユリア・メラミン樹脂」などに詳説されている。アルキルエーテル化ユリア樹脂は、尿素とホルムアルデヒドを縮合して得られたメチロール尿素をアルコールでアルキルエーテル化して得られる。本発明において用いるアルキルエーテル化ユリア樹脂としては、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素、トリメチロール尿素、ウロン化合物のアルキルエーテル化物が好ましく、さらに好ましくはトリメチロール尿素のアルキルエーテル化物が挙げられる。アルキルエーテル基合有フェノール系化合物の具体例としては、一般式(II)で示される化合物が挙げられる。

[0028]

【化2】

$$\begin{array}{c|c} R_1 \\ \hline \\ C \Pi_2 O R_2)_n \end{array}$$
 (II)

【0029】(ただし、式中、R 」はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、またはアルケニルオキシ基であり、R,はアルキル基、nは1~5、特に好ましくは1~3の整数を表わす。)エポキシ基を有する化合物の具体例としては、ピフェノールA系エポキシ、ピスフェノールF系エポキシ、ピスフェノールE系エポキシ、ピスフェノールE系エポキシ、ノボラック系エポキシ、タ素化エポキシなどのグリシジルエーテル系エポキシ樹脂;シクロペンチンオキサイド基などを含む脂環式脂肪族エポキシ樹脂;グリシジルエステル系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ樹脂;グリシジルアステル系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ樹脂;夜どが挙げられる。

【0030】 これらエポキシ樹脂は、常法に従って合成することが可能であって、堀内弘福著「エポキシ樹脂」 (1985、昭見堂発行)などに詳説されている。これら酸架橋性化合物は、単独でも2種以上を混合して用いても

【0031】また、本発明の感光性樹脂組成の第2成分である化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物剤は、各種の公知の化合物及び混合物を使用することができる。例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩のCF ,SO,、、p-CH, PhSO, 、p-NO, PhSO, 、(ただし、Phはフェニル基) 等の塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンージアジドスルホニルクロリド、又はスル

ホン酸エステル等を挙げることができる。前記有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、かかる化合物は米国特許第 3515552 号、米国特許第 3536489 号、米国特許第 3779778 号及び西ドイツ特許公開公報第 2243621 号に開示されたものが挙げられる。前記記載の他の光照射により酸を発生する化合物は、特開昭 54-74728号、特開昭 55-24113号、特開昭 55-77742号、特開昭 60-3626 号、特開昭 60-138539 号、特開昭 56-17345号及び特開昭 50-36209号に開示されている。

10 【0032】このような化合物を具体的に例示すると、 ジ (p-ターシャリープチルフェニル) ヨードニウムト リフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウ ムトリフルオロメタンスルホネート、ペンゾイントシレ ート、オルトニトロベンジルパラトルエンスルホネー ト、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスル ホネート、トリ (ターシャリープチルフェニル) スルホ ニウムトリフルオロメタンスルホネート、ペンゼンジア ゾニウムパラトルエンスルホネート、4-(ジーnープ ロピルアミノ) -ベンゾニウムテトラフルオロボレー 20 ト、4-p-トリルーメルカプト-2,5-ジエトキシ ーベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、 テトラブルオロボレート、ジフェニルアミンー4ージア ゾニウムサルフェート、4-メチル-6-トリクロロメ チルー2-ピロン、4-(3,4,5-トリメトキシー スチリル) -6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(4-メトキシースチリル) -6-(3,3,3ートリ クロロープロペニル) -2-ピロン、2-トリクロロメ チルーベンズイミダゾール、2-トリプロモメチルーキ ノリン、2、4-ジメチル-1-トリプロモアセチルー 30 ペンゼン、4-ジプロモアセチル-安息香酸、1,4-ビスージプロモメチルーペンゼン、トリスージプロモメ チルーSートリアジン、2-(6-メトキシーナフチル -2-イル) -4, 6-ビスートリクロロメチルーSー トリアジン、2- (ナフチル-1-イル) -4, 6-ビ スートリクロロメチルーS-トリアジン、2- (ナフチ ルー2-イル) -4、6-ビスートリクロロメチルーS ートリアジン、2-(4-エトキシエチルーナフチルー 1-イル)-4.6-ビスートリクロロメチルーSート リアジン、2-(ペンゾピラニ-3-イル)-4,6-40 ピスートリクロロメチルーSートリアジン、2ー(4ー メトキシーアントラシー1ーイル) -4, 6ーピスート リクロロメチルーSートリアジン、2-(フェナンチー 9-イル) - 4, 6-ビスートリクロロメチルー S-ト リアジン、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸 クロリド等がある。スルホン酸エステルとしては、ナフ トキノンジアジドー4ースルホン酸エステル、ナフトキ ノンジアジド-5-スルホン酸エステル、p-トルエン スルホン酸-o-ニトロペンジルエステル、p-トルエ ンスルホン酸-2,6-ジニトロベンジルエステル等を 50 挙げることができる。

【0033】前記化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物としては、特にoーキノンジアジド化合物を用

いることが好ましい。前記 o ーキノンジアジド化合物は、特に限定されないが、 o ーキノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエステルが好ましい。 o ーキノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエステルは、常法にしたがって o ーキノンジアジドスルホン酸クロライドとフェノール化合物とを反応させることによって得ることができる。前記 o ーキノンジアジドスルホン酸クロライドとしては、例えば1ーベンゾフェノンー2ージアゾー4ースルホン酸クロライド、1ーナフトキ

ノン-2-ジアゾ-5-スルホン酸クロライド、1-ナ

フトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸クロライド等

を用いることができる。前記フェノール化合物として

1991 T 0 - 2 0 0 1 0

18

は、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノン、3,3,3′,3′ーテトラメチルー1,1′ースピロビインダ5,6,7,5′,6′,7′ーヘキサノール、フェノールフタレイン、pーヒドロキシベンジリデンマロン酸ジメチル、pーヒドロキシベンジリデンマロン酸ジントリル、シアノフェノール、ニトロフェノール、ニトロソフェノール、ヒドロキシアセトフェノール、ニトロソフェノール、ピドロキシアセトフェノン、トリヒドロキシ安息香酸メチル、ポリビニルフ10 エノール、ノボラック樹脂等を用いることができる。このようなoーキノンジアジド化合物を下記表7~表 11に

[0034]

具体的に例示する。

【表 7】

$$x \circ - \bigcirc - \bigcirc \circ \times \circ x$$

$$z \circ - \bigcirc z \circ z \circ z$$

## 但し、前記構造式中の

## Χは

## Yは

## Ζは

## [0035]

【表 8】

$$X \circ - C \xrightarrow{C H_3} \xrightarrow{H} X$$

$$Y \circ - \left( \begin{array}{c} C H_3 \\ C \\ I \\ C \\ I \end{array} \right) H Y$$

## 但し、前記構造式中の

メは

Υは

Z は

【表 9】

[0036]

$$X \circ - \left( \begin{array}{c} C H_3 \\ C \\ C \end{array} \right) = C X$$

$$x \circ \sqrt{\sum} \circ x$$

$$\begin{array}{c|c}
C H_2 & OH \\
C H_3 & C H_3
\end{array}$$

## 但し、前記構造式中の

## Хは

[0037]

【表10】

$$\begin{array}{c}
 & 26 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\
 & 0 \\$$

$$\begin{array}{c|c}
\circ x & \circ x \\
\circ & \circ x \\
\circ & \circ x
\end{array}$$

## 但し、前記構造式中の

## Хは

[0038]

【表 1 1 】

## 但し、前記構造式中の

Χは

# Y II

#### を表わす。

【0039】前記のーキノンジアジド化合物の中で特に 1ーナフトキノンー2ージアゾー4ースルホン酸エステルが好適である。かかるエステルは J.J. Grunwald, C, Ga l, S, Eidelman, SPIE Vol. 1262, Advances in Resist Tech nology and Processing VII, p444. (1990) で発表されているように光照射によりカルボン酸と、カルボン酸よ りも強い酸であるスルホン酸を生じることが知られており、触媒作用が大きく特に有効である。また、前記化学 放射線の照射により酸を発生する化合物としては、一般 式 (III), (IV), (V)で示される化合物が挙げられる。

[0040]

[化3]

$$\begin{array}{c|c}
C & R_{12} \\
\parallel & | & | \\
R_{11} - S - C - R_{13} \\
\parallel & | & | \\
C & R_{14}
\end{array}$$
(III)

【0041】式中、R 11は1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を衰し、

R11、R11、およびR11は、夫々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表す。

[0042]

【化4】

【0043】式中、R 1,およびR 1,は、夫々独立に、1 価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表し、R 1.はスルホニル基またはカルボニル基を表す。

[0044]

[化5]

40

【0045】式中、R 31、R32およびR35は、夫々独立 に、1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、お よびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が 導入された1価の有機基を表し、R 」は、水素原子、1 価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシ アノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入さ れた1価の有機基を表し、R 3.は、スルホニル基、スル フィニル基、硫黄原子、またはカルボニル基を表す。 【0046】この前記化合物 ( III ) に、R 11、R 12、 R, aおよびR, として導入される1価の有機基の具体例 としては、アリル、アニシル、アントラキノリル、アセ トナフチル、アンスリル、アズレニル、ペンゾフラニ ル、ペンプキノリル、ペンプキサジニル、ペンプキサブ リル、ベンジル、ピフェニレニル、ボルニル、プテニ ル、プチル、シンナミル、クレゾトイル、クメニル、シ クプタンジエニル、シクロプテニル、シクロプチル、シ クロペンタジエニル、シクロペンタトリエニル、シクロ ヘプチル、シクロヘキセニル、シクロペンチル、シクロ プロピル、シクロプロペニル、デシル、ジメトキシフェ ネチル、ジフェニルメチル、ドコシル、ドデシル、エイ コシル、エチル、フルオレニル、フルフリル、ゲラニ ル、ヘプチル、ヘキサデシル、ヘキシル、ヒドロキシメ チル、インダニル、イソブチル、イソプロピル、イソブ ロピルベンジル、イソキアゾリル、メンチル、メシチ ル、メトキシベンジル、メトキシフェニル、メチル、メ チルペンジル、ナフチル、ナフチルメチル、ノニル、ノ ルポニル、オクタコジル、オクチル、オキサジニル、オ キサゾリジニル、オキサゾリニル、オキサゾリル、ペン チル、フェナシル、フェナンスリル、フェネチル、フェ ニル、フタリジル、プロピニル、プロピル、ピラニル、 ピリジル、キナゾニル、キノリル、サリシル、テレフタ リル、テトラゾリル、チアゾリル、チアフテニル、チエ ニル、トリル、トリチル、トリメチルシリルメチル、ト リメチルシリルオキシメチル、ウンデシル、バレリル、 ベラチル、キシリル等が挙げられる。また、ハロゲン原 子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた 少なくとも1種が導入された1価の有機基としては、以 上に列挙した基の水素原子が置換されてなるものが挙げ られる。

【0047】前記化合物 ( III ) の具体例としては、フェニルメチルスルホン、エチルフェニルスルホン、フェニルプロピルスルホン、メチルペンジルスルホン、ペンジルスルホン (ジベンジルスルホン)、メチルスルホン、エチルスルホン、ブチルスルホン、メチルエチルス

ルホン、メチルスルホニルアセトニトリル、フェニルスルホニルアセトニトリル、トルエンスルホニルアセトニトリル、ペンジルフェニルスルホン、ニトロフェニルスルホニルアセトニトリル、フロロフェニルスルホニルアセトニトリル、クロロフェニルスルホニルアセトニトリル、メトキシフェニルスルホニルアセトニトリル、メチルテオメチルpートルイルスルホン、フェニルスルホニルアセトフェノン、フェニルスルホニルアセトリル、メチルチオメチルpートルイルスルホン、フェニルスルホニルアセトフェノン、フェニルスルホニルプロピオニトリル、プロモメチルー2ー(フェニルスルホニルメチル)ベンゼン、ナフチルメチルスルホン、1ーメチルー2ー((フェニルスルホニルメチル)ベンゼン、トリメチルー3ーフェニルスルホニル)オルトプロピオネート等が挙げられる。

30

【0048】本発明において、前記化合物 ( III ) であって、R,2、R,3およびR,4のうち少なくとも1個が電子吸引性基であるものが好ましく、特にシアノ基であるものは、露光時の酸発生効率が高く、感光性組成物 (レ20 ジスト) の感度を向上させる点で好ましい。また、R,2、R,3およびR,4の少なくとも1つが水素原子である化合物は、アルカリ溶解性が高く、レジストに対してアルカリ溶液を使用する現像処理を適用した場合に、スカムの発生を低減させる点で好ましい。

【0049】前記化合物( III )では、R 11と、R 11、R 11またはR 11とが互いに結合して、あるいはR 12、R 13、R 13 が相互に結合して現を形成してもよい。この場合、誘導される環状化合物としては、フェニルスルホニルテトラヒドロピラン、フェニルスルホニルシクロへキ 30 サン、3-フェニル 2H-チオピラン1,1-ジオキサイドおよび6-メチル3-フェニル 2H-チオピラン1,1-ジオキサイドのようなチオピランジオキサイド化合物、トリメチレンスルホン、テトラメチレンスルホン、4-メチル-2,6,7-トリチアビシクロ [2,2,2]-オクタン-2,2,6,6,7,7-ヘキサオキサイドのようなピスサイクリックトリスルホン化合物、下記化合物等が挙げられる。

[0050]

【化6】

$$SO_2$$
  $CH_2$ 

【0051】前記化合物 ( IV) は、特定の炭素原子に、 2個のスルホニル基が、または1個のスルホニル基および1個のカルボニル基が結合した有機化合物である。こ の化合物 ( IV) に、R :,およびR :,として導入される1 価の有機基としては、上途した化合物 ( III ) に導入さ れる1価の有機基として例示した基と同様のものが挙げ

31

られる。また、これら有機基の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種により置換されてもよい。

【0052】前記化合物 ( IV) の具体例としては、ビス (フェニルスルホニル) メタン、ビス (メチルスルホニル) メタン、ビス (エチルスルホニル) メタン、 (メチルスルホニル) (フェニルスルホニル) メタン、フェニルスルホニルアセトフェノン、メチルスルホニルアセト

フェノン等が挙げられる。

【0053】前記化合物( IV)においても、R 2,とR2,とが、互いに結合して環を形成してもよい。この場合、 誘導される環状化合物としては、例えば、下記環状スルホン化合物が挙げられる。

【0054】 【化7】

 $CH_2 - SO_2 - CH_2 - SO_2 \setminus CH_2 - SO_2 - CH_2 - CO$ 

【005.5】本発明において、前記化合物 ( IV) は、アルカリ溶解性、および露光時の酸発生効率が高く、感光性組成物 (レジスト) の感度を向上させる点でより好ましい酸発生剤である。

【0056】酸発生剤として使用される前配化合物( V)は、特定の炭素原子に少なくとも2個のスルホニル基が、更に硫黄を含有する連結基または1個のカルボニル基が結合した有機化合物である。この化合物は( V)に、Rsi、Rsi、Rsi、およびRsi、として導入される1個の有機基としては、上述した化合物( III)に導入される1個の有機基として例示した基と同様のものが挙げられる。更に、それらの有機基の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種、また水酸基、カルボキシル基、エステル化されたカルボキシル基により置換されてもよい。一方、Rsiとしては、スルホニル基、スルフィニル基、および硫黄原子が好ましい。

【0057】前記化合物 ( V ) の具体例としては、トリ ス(フェニルスルホニル)メタン、フェニルチオービス (フェニルスルホニル) -メタン、フェニルメルカプト - ビス (メチルスルホニル) - メタン、トリス (メチル スルホニル) メタン、トリス (エチルスルホニル) メタ ン、ビス (フェニルスルホニル) ーメチルスルホニルー メタン、ビス (メチルスルホニル) -フェニルスルホニ ルーメタン、フェニルスルホニルーエチルスルホニルー メチルスルホニルーメタン、トリス (4-ニトロフェニ ルスルホニル) メタン、トリス (2, 4-ニトロフェニ ルスルホニル) メタン、ビス (フェニルスルホニル) -(4-二トロフェニルスルホニル) ーメタン、ピス (フ ェニルスルホニル) - (3-ニトロフェニルスルホニ ル) -メタン、ビス (フェニルスルホニル) -. (2-二 トロフェニルスルホニル) -メタン、ビス (フェニルス ルホニル) - (p-トリルスルホニル) -メタン、ビス (メチルスルホニル) - (4-ニトロフェニルスルホニ ル) -メタン、ピス (メチルスルホニル) - (4-クロ ロフェニルスルホニル) -メタン、ビス (フェニルスル ホニル) - (4-フロロフェニルスルホニル) -メタ ン、1、1、1-トリス (フェニルスルホニル) エタン 等が挙げられる。

【0058】上述したような化合物 ( III )、 (IV) または (V)にあっては、例えば、R 11、R 21およびR 11の少なくとも1個、またはR 31、R 31およびR 11の少なくとも1個が芳香族基であるものが、特にK r F エキシマレーザによる露光が適用される場合、感光性組成物のドライエッチング耐性、耐熱性を向上させる点で好ましい。この他、融点が 50℃以上であり、且つ有機溶媒に対する溶解度の高い酸発生剤も好ましい。

20 【0059】一方、前記化合物 (III)、 (IV) および (V)が、各々スルホアミド等の塩基性置換基を有するスルホニル化合物である場合、露光により発生する酸が失活することがある。また、スルホン酸等のアルカリ可溶性の大きい酸性基を有するスルホニル化合物である場合、感光性組成物の未露光部におけるアルカリ可溶性を 過度に増大させることがある。従って、これらスルホニル化合物に関しては、本発明の組成物における酸発生剤としての使用が、厳しく制限されることがある。

【0060】前記化学放射線の照射により酸を発生する
30 化合物は、感光性組成物の全固形成分のうち酸を中和し化学放射線の照射によって分解又は酸の中和力が低下する化合物を除く固形成分中に 0.1~30重量%、より好ましくは 0.5~20重量%含まれることが望ましい。これは、次のような理由によるものである。前記化合物の配合量を 0.1重量%未満にすると、十分な感光特性を得ることが困難になる。一方、前記化合物の配合量が 30重量%を超えると、均一なレジスト膜を形成することが困難になったり、現像後またはエッチング後の除去において残盗が生じたりする恐れがある。

40 【0061】また本発明の感光性樹脂組成物の第3成分である酸を中和し、化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下する化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば光分解性塩基化合物である下記一般式 (V1) で示されるカルボニル化合物及びそれらの誘導体が挙げられる。

[0062]

[化8]

33 O || C (VI)

【0063】ただし、R 41、R41は、水素原子、ハロゲ ン原子、シリル基、一価の有機基から選ばれる少なくと も一種の原子又は置換基を示す。) 前記一価の有機とし ては、例えばメチル、エチル、プロビル、イソプロビ ル、正ブチル、tープチル等の置換または非置換の直鎖 または側鎖を持つアルキル基が挙げられる。但し、 Rハ、Rハのうち少なくとも一方は最長の炭素鎖の長さ が3以上であり、かつカルポニル基のγ位に活性水素を 持っている必要がある。またR 41、R42を構成している 炭素原子のうち少なくとも1つが窒素原子に変わってお り、アミノ基もしくはアルキルアミノ基もしくはジアル キルアミノ基である必要がある。これらの有機基はその 一部もしくは全部の水素原子をハロゲン原子、ニトロ 基、ヒドロキシル基、エステル化したカルボキシル基等 で置き換えても構わない。また、該有機基に含まれる一 部の炭素原子を窒素原子、酸素原子、硫黄原子等と置き 換えても構わない。

【0064】また、本発明の感光性樹脂組成物に係る別の酸を中和し、化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下する化合物としては、下記 (VII)に示すピロール化合物及びその誘導体が挙げられる。

[0065]

【化9】

【0066】ただし、R si、Rsi、Rsi、Rsi、Rsiはすべて同一であっても、同一のものがあっても、すべて異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シリル基、または1価の有機基を示す。R si、Rsi、Rsi、Rsi、Rsi、として導入される1価の有機基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、正プチル、tープチル等の置換または非置換の直鎖または側鎖を持つアルキル基が挙げられる。これらの有機基はその一部もしくは全部の水素原子をハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシル基、エステル化したカルボキシル基等で置き換えても構

わない。また、該有機基に含まれる一部の炭素原子を窒素原子、酸素原子、硫黄原子等と置き換えても構わない。

【0067】上記 (VII) に示す化合物は、化学放射線を 照射すると光酸化反応を生ずる化合物である。例えば、 上記カルボニル化合物に紫外線を照射するとカルボニル 基が励起され、分子内のy位に存在する水繁を引き抜く ことにより分子が開裂する。 Norrishの II型反応が生起 する。その反応形態の一例を図 2 に示す。該反応によっ 10 てアミノ基を含む部分が切断し、低分子となり、沸点が 低下するため、感光性組成物からアミノ基を含む部分が 揮発することにより感光性組成物から塩基性が失なわれ ることとなる。

【0068】本願の感光性組成物は、前記第1成分、第2成分、第3成分の他アルカリ可溶性重合体を第4成分として配合することを許容する。かかるアルカリ可溶性重合体は、アルカリ現像液に対する前記レジスト層の溶解速度を調節してパターンの解像性を高める作用を有する。

20 【0069】前記アルカリ可溶性重合体としては、ヒド ロキシ基が導入されたアリール基またはカルボキシ基を 含む樹脂が望ましい。具体的には、フェノールノボラッ ク樹脂、クレゾールノボラック樹脂、キシレゾールノボ ラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、イソプロペニルフ ェノール樹脂、ピニルフェノールとアクリル酸、メタク リル酸誘導体、アクリロニトリル、スチレン誘導体など との共重合体、イソプロペニルフェノールとアクリル 酸、メタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、スチレン 誘導体などとの共重合体、スチレン誘導体とアクリル樹 30 脂、メタクリル樹脂、アクリル酸、メタクリル酸、マレ イン酸、無水マレイン酸、アクリロニトリルなどとの共 重合体、またはこれらのポリマーにケイ素を含む化合物 等を挙げることができる。ただし、ドライエッチングの 際の耐性の点から、芳香環を含む樹脂が好ましく、例え ばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹 脂などが挙げられる。具体的なアルカリ可溶性重合体を 下記表12、表13、表14に列挙する。また、酸化に より生じた前記フェノール樹脂中のキノンを還元し、透 明性を向上したものを用いることができる。

40 【0070】 【表12】

(アルカリ可溶性重合体)

35

J-1; ポリーp-ビニルフェノール

J-2; ポリーo-ビニルフェノール

J-4: m, p-クレゾールノボラック樹脂

J-5: キシレゾールノボラック樹脂

J-6; p-ビニルフェノールとメタクリル酸メチルの共重合体

J-7; p-イソプロペニルフェノールと無水マレイン酸との共重合体

J-8; ポリメタクリル酸

J-9: ポリーp-ヒドロキシスチレン

[0071]

【表 1 3 】

37 (アルカリ可溶性重合体)

J - 1 O ;

J-11;

J-12;

J - 1 3 ;

$$J - 11$$
;

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\$$

CHs

[0072]

40 【表14】

39 (アルカリ可容性重合体)

J-15:

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 \\ & | & | \\ -(-C-CH_2 - \frac{1}{n} - (-C-CH_2 - \frac{1}{n}) \\ & | & | \\ COOH & COOCH_2 Si(CH_3) \end{array}$$

J - 16;

$$J - 17$$
;

J - 18;

【0073】前記アルカリ可溶性重合体は、酸により分 解又は架橋する置換基を有する化合物と前記アルカリ可 溶性重合体の合計量を 100重量部とした時、 90重量部以 下、より好ましくは 80重量部以下配合することが望まし い。この理由は、前記アルカリ可溶性重合体の配合量が 90重量部を超えると露光部と未露光部との溶解速度の差 が小さく、解像性が低下する恐れがあるからである。 【0074】本発明に係る感光性組成物は、前記第1成 分、第2成分、第3成分および第4成分の他にさらに必 要に応じて増感剤塗膜改質剤としての界面活性剤、また は反射防止剤としての染料を配合することを許容する。 【0075】酸を中和し、化学放射線の照射によって分 解又は酸の中和力が低下する化合物は、前記化合物を除 く感光性組成物の固形分 100重量部に対して 0.01~30重 量部、より好ましくは 0.5~20重量部相当を添加するこ とが望ましい。これは、前記化合物が 0.701重量部未満で あると未露光部において不要な酸を十分中和することが 困難であり、一方、前記化合物の配合量が えると、露光部において発生した酸を中和する割合が大 きくなる恐れがあるためである。

【0076】また本発明の感光性組成物を用いたパター

30 ン形成方法について説明する。図1にバターン形成方法
の一例を示す概略図を示す。ここではポジ形のレジスト
を用いた場合について説明する。まず図1 (a)に示す
如く基板 11に本願発明の感光性組成物をスピンコート法
等により途付した後、 150℃以下、好ましくは 70~ 120
でで乾燥して感光性組成物質(レジスト層) 12を形成す
る。前記基板としては、例えばシリコンウエハ、表面に
各種の絶縁膜、電極および配線等が形成された段差を有
するシリコンウエハ、マスクブランクス、GaAs、A
I GaAs等の III-V化合物半導体ウエハ、水晶また
40 はリチウムタンタレイト等の圧電体ウエハ等を挙げることができる。

【0077】次に図1(b)に示す如く、レジスト層 12 に所望のパターンを有するマスク 13を介して化学放射線 15にてレジスト層 12上の所定の領域 14にパターン露光を 行なう。化学放射線としては水銀ランプのgー線、hー 線、i-線、エキシマレーザであるKェF線、AェF 線、F・線等の紫外線またはX-線等を照射してパター ン露光を行う。また、マスクを用いずに電子線、イオン ビーム等を走査して前記レジスト膜および被顰層を直接 50 にパターン露光してもよい。

【0078】更に露光後ベーキングを行う。露光後ベーキングは 70~ 160℃、好ましくは80~ 150℃の温度にて行う。それにより図1 (c)に示す如く、レジスト層の露光領域 14に潜像 16を形成させる。

【0079】図1の(d)に示すように、レジスト層 12 の未露光部においては露光後加熱などによって生じる酸や露光領域 14から拡散してくる酸 17が生じるが、未露光部においては余分な酸はレジスト層中に含まれる、酸を中和し化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下する化合物 18によって捕捉され、酸の濃度は低下する。一方、露光領域 14においては該化合物は分解又は中和力が低下してしまうために酸の濃度には影響を与えない。これによって露光部と未露光部との酸発生量の格差が増幅され、それによって酸によって分解する置換基を

有する化合物の反応量の差が大きくなる。結果として現像時の現像液に対する溶解性の差を大きくすることによって、レジストパターンのコントラストを高め、図1の(e)に示す如く断面形状の向上を図れることになる。【0080】露光後加熱処理の後は、レジスト層をアルカリ水溶液で現像処理し、純水で前記現像液を洗い流した後、基板を乾燥させることにより、レジストパターンを得ることができる。

[0081]

#### 10 【実施例】

(実施例1)酸により分解する置換基を有する化合物として、下記の式 ( VIII) に示す化合物を用いた。 【0082】

【化10】

$$\begin{array}{c|c} \leftarrow CH - CH_2 \xrightarrow{}_{\overline{n}} \leftarrow CH - CH_2 \xrightarrow{}_{\overline{n}} \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ OH \\ O - CH_2C - C - CH_3 \\ \hline \\ O & CH_3 \\ \hline \\ O & CH_3 \\ \hline \end{array}$$

n/m + n = 0.26

【0083】上記式 ( VIII) で示される、側鎖の一部に 溶解抑止効果を持つ基を導入したポリビニルフェノール 樹脂 95重量%に、酸発生剤としてフェニルスルホニルア セトニトリル5重量%からなる組成物に、光分解性塩基 化合物として1-アミノー3-ペンタノンを3重量%加 えた感光性組成物を、シリコンウエハ上にスピンナーを 用いて塗布し、 90℃で2分間乾燥して、厚さ 0.5~1 μ mのレジスト膜を形成した。続いてこのレジスト膜に対 して電子線照射 (加速電圧 20kV)、またはKrFエキシ マレーザー光 (波長 248nm) を用いた縮小投影露光機 (100m] / cm²) で露光を行なった。次いで、露光後の 各レジスト膜を熱板上で、 100℃1分の露光後加熱を行 なった後、 2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒド ロキサイド (TMAH) 水溶液による現像処理を行な い、各々レジストパターンを形成した。このときの感度 と解像度は電子線の場合は 6 μ C / cm²、 0.175 μ m、 KrFエキシマレーザーの場合は 30mJ/cm²、0.25μm であった。形成したレジストパターンの断面形状をSE Mによって観察した結果、パターンのコントラストがよ く、ウォールアングルが高くなり、パターン形状が飛躍 的に向上した。

断面形状をSEMによって観察した結果、実施例1で得られたパターン形状に比較して、ウォールアングルが低く、パターン形状は悪くなっていた。

(比較例 2) 1ーアミノー 3 ーペンタノンの代わりに光で分解しない塩基化合物である 1ーアミノペンタンを 3 重量 %加えた感光性樹脂組成物を用い実施例 1と同様な
 30 方法でレジストパターンを形成した。このときの感度と解像度は電子線の場合は 30 μ C / cm²、0.35 μ m、K r F エキシマレーザーの場合は 150mJ / cm²、0.4 μ mであった。

(実施例2) 実施例1と同様な、酸により分解する置換

基を有する化合物 ( 95重量%)、及び実施例1と同様な 酸発生剤(5重量%)の組成物に光分解性塩基化合物と してN-エチルプロピオンアミドを 7 重量%加えた感光。 性組成物を、シリコンウエハ上にスピンナーを用いて途 布し、90℃で2分間乾燥して、厚さ 0.5~1 μ m のレジ 40 スト膜を形成し、続いてこのレジスト膜を電子線照射 (加速電圧 20kV) またはKrFエキシマレーザー光 (波 長 248nm) を用いた縮小投影露光機 ( 100mJ/cm²) で 露光を行なった。次いで、露光後の各レジスト膜を熱板 上で、 100℃2分で露光後加熱を行った後、 2.38重量% **設度のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド (TM** A H) 水溶液による現像処理を行ない、各々レジストパ ターン形成した。形成したレジストパターンの断面形状 をSEMによって観察した結果、パターンのコントラス トが向上し、ウォールアングルが高くなり、パターン形 50 状が飛躍的に向上した。

(実施例3) 実施例1と同様な、酸により分解する置換 基を有する化合物 ( 95重量%)、及び実施例1と同様な 酸発生剤 (5重量%) からなる組成物に光酸化性塩基化 合物として2,5-ジエチルピロールを 10重量%加えた 感光性組成物を、シリコンウエハ上にスピンナーを用い て塗布し、 90℃で2分間乾燥して、厚さ 0.5~1 μmの レジスト膜を形成し、続いてこのレジスト膜を電子線照 射 (加速電圧 20kV) またはKrFエキシマレーザー光 (波長 248nm)を用いた縮小投影露光機 ( 100mJ/cm ²) で露光を行なった。次いで、露光後の各レジスト膜 を熱板上で、 100℃2分で露光後加熱を行った後、 2.38 重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド (TMAH) 水溶液による現像処理を行ない、各々レジ ストパターンを形成した。形成したレジストパターンの 断面形状をSEMによって観察した結果、パターンのコ ントラストが向上し、ウォールアングルが高くなり、パ

43

#### [0084]

ターン形状が飛躍的に向上した。

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば特 に感度を低下させることなく化学増幅型レジストのコン トラストを効果的に向上させ、化学増幅型レジストのパ ターン断面形状が改善させることができる。この事によ り、超微細パターン加工における解像度を飛躍的に向上 させる事が出来る等の効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法によるパターン形成方法の一例 を各工程に沿って説明する断面図。

[図2] 光分解性塩基化合物の一例としてのカルボニ ル化合物の光分解反応のスキーム。

10 【図3】 従来感光性組成物を用いたパターン断面図。 【符号の説明】

11…基板

12…レジスト層

13…マスク

14…露光領域

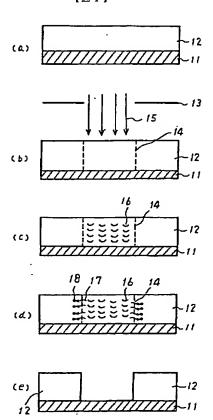
15…露光

16…潜像

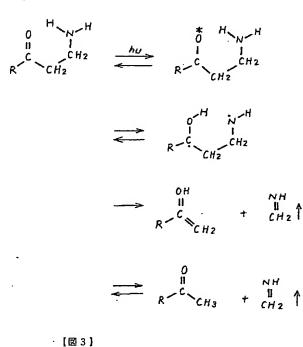
17…酸

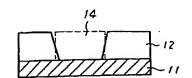
18…酸を中和し化学放射線の照射により分解又は酸の中 20 和力が低下する化合物

【図1】



【図2】





フロントページの続き

(51) Int. Cl. 3 H O 1 L 21/027

識別記号

FΙ

技術表示箇所